

POLYMER COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP2004051937

Publication date: 2004-02-19

Inventor: SAWAGUCHI TAKASHI; YANO SHOICHIRO; ITO
AKIYOSHI; RI KAZUKI

Applicant: UNIV NIHON

Classification:

- International: **C08F2/44; C08F292/00; C08K3/04; C08L101/00;
C08F2/44; C08F292/00; C08K3/00; C08L101/00; (IPC1-
7): C08L101/00; C08F2/44; C08F292/00; C08K3/04**

- european:

Application number: JP20020333039 20021118

Priority number(s): JP20020333039 20021118; JP20020158477 20020531

Report a data error here

Abstract of JP2004051937

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer composite material having excellent heat resistance and elastic modulus and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: The polymer composite material comprises nano-diamond dispersed in a polymer and is produced by mixing the nano-diamond, a monomer and a polymerization initiator, followed by polymerizing the mixture to the polymer.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51937

(P2004-51937A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|-------------|-------------|
| C08L 101/00 | C08L 101/00 | 4J002 |
| C08F 2/44 | C08F 2/44 | 4J011 |
| C08F 292/00 | C08F 292/00 | 4J026 |
| C08K 3/04 | C08K 3/04 | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-333039 (P2002-333039) | (71) 出願人 | 899000057 |
| (22) 出願日 | 平成14年11月18日 (2002.11.18) | | 学校法人日本大学 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-158477 (P2002-158477) | | 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 |
| (32) 優先日 | 平成14年5月31日 (2002.5.31) | (74) 代理人 | 100091731 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 弁理士 高木 千嘉 |
| | | (74) 代理人 | 100080355 |
| | | | 弁理士 西村 公佑 |
| | | (74) 代理人 | 100110593 |
| | | | 弁理士 杉本 博司 |
| | | (72) 発明者 | 澤口 孝志 |
| | | | 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 |
| | | | 学校法人日本大学内 |
| | | (72) 発明者 | 矢野 彰一郎 |
| | | | 東京都千代田区九段南四丁目8番24号 |
| | | | 学校法人日本大学内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性及び弾性率の優れた高分子複合材料及びその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 ナノダイヤモンドがポリマー中に分散してなる高分子複合材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノダイヤモンドがポリマー中に分散してなる高分子複合材料。

【請求項 2】

ナノダイヤモンド、モノマー、及び重合開始剤を混合した後、重合反応によりポリマーを得る高分子複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノダイヤモンドがポリマー中に分散してなる高分子複合材料及びその製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来技術】

近年、分散相の寸法が、メソスコピックからナノメートルオーダーの超微細組織をもつナノ複合材料に関する研究が、高分子、金属、セラミックス、あるいはこれらを相互に組み合わせた系について広く行われている。複合材料の分散相がミクロ化され、組織が微細化されると、界面相の特性が材料全体に大きな影響を及ぼすようになり、構成素材の物性とは異なった性質を有する材料が得られると言われている。しかしながら、構成素材の物性から予想ができない新規な複合効果を有する材料として満足のいくものは、得られていないのが現状である。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性及び弾性率の優れた高分子複合材料及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明は次の構成を有する。即ち、ナノダイヤモンドがポリマー中に分散してなる高分子複合材料である。

【0005】

また、前記課題を解決するために、本発明は次の構成を有する。即ち、ナノダイヤモンド、モノマー、及び重合開始剤を混合した後、重合反応によりポリマーを得る高分子複合材料の製造方法である。

30

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるナノメートルオーダーのダイヤモンド、即ちナノダイヤモンドの平均粒径は、1～10 nmの範囲内がよく、好ましくは3～8 nmの範囲内、さらに好ましくは4～7 nmの範囲内である。平均粒径が1 nmに満たないと、飛散しやすくなり、材料の取り扱い性に問題を生じることがある。逆に平均粒径が10 nmを越えると、ポリマーとの接触面積が小さくなり、物性の改善効果が不足することがある。

【0007】

本発明に用いるナノダイヤモンドの製造方法は、特に制限されないが、例えば、爆薬を爆発させる等によって衝撃波を加え、原料であるグラファイトをダイヤモンドに直接変換し、顆粒状のダイヤモンドを得る衝撃法等が挙げられる。かかる方法にて得られたナノダイヤモンドは、ガラス表面に容易に傷をつける硬度を有する。

40

【0008】

本発明に用いるナノダイヤモンドの元素組成は、85～95重量%の炭素原子を主体とし、残りは1～4重量%の水素原子、2～5重量%の窒素原子、2～6重量%の酸素原子であることが好ましい。この場合、水素原子、窒素原子、及び酸素原子はナノダイヤモンドの表層部に局在しており、結晶構造の内部に存在するものは僅かである。水素原子、窒素原子、及び酸素原子を含有するナノダイヤモンドを配合した高分子複合材料の耐熱性や弾

50

性率は、実質的に炭素原子のみを含有するナノダイヤモンドを配合した高分子複合材料に比べて優れている。その原因は必ずしも明確ではないが、ナノダイヤモンドがポリマーの骨格に取り込まれることや、ナノダイヤモンドとポリマーの界面で化学結合が生成することによるものと推測される。

【0009】

本発明に用いられるポリマーは、特に制限されないが、熱可塑性樹脂、ゴム、熱硬化性樹脂、及び天然高分子等が、単独あるいは複数の混合で用いられる。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアセタール、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルホルマール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、ポリベンズイミダゾール、及びポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。また、ゴムの具体例としては、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、及びスチレン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。また、熱硬化性樹脂の具体例としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂及びベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらに、天然高分子の具体例としては、セルロース、でん粉、及びアガロース等が挙げられる。

10

20

【0010】

これらのポリマー中でも、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレン、ポリメタクリル酸メチルが、優れた複合効果が得られるという理由により、特に好ましく用いられる。

【0011】

本発明の高分子複合材料においては、ポリマー100重量部に対して、ナノダイヤモンドを1～20重量部配合することがよく、好ましくは2～15重量部であり、さらに好ましくは3～10重量部である。ナノダイヤモンドの配合量が1重量部に満たないと、物性の改善効果が不足することがあり、20重量部を越えると、粘度が高くなり、材料の取り扱い性に問題を生じることがある。

30

【0012】

本発明の高分子複合材料は、ナノダイヤモンドとポリマーを必須の成分として含み、必要に応じて、酸化防止剤、難燃剤、着色剤、離型剤、帯電防止剤、無機充填材、光安定剤、滑剤等の添加剤を含ませてもよい。

【0013】

本発明の高分子複合材料においては、ポリマー中にナノダイヤモンドが分散している必要がある。即ち、ポリマー相にナノダイヤモンド微粒子が散在している必要がある。ナノダイヤモンドが凝集していると、これが欠陥となり、結果として物性が低下することがあるので好ましくない。

【0014】

本発明の高分子複合材料の製造方法は、特に制限されないが、例えば、以下の3つの方法が挙げられる。

40

(方法1) ナノダイヤモンド、モノマー、及び重合開始剤を混合した後、重合反応によりポリマーを得る方法。

(方法2) ナノダイヤモンドとポリマーを混合する方法。

(方法3) ナノダイヤモンド、ポリマー、及び重合開始剤を混合した後、ラジカル反応を起こす方法。

【0015】

本発明ではどの方法を用いてもよいが、引張り強度の向上には(方法1)が好ましく、耐熱性の向上には(方法2)が好ましく、引張り弾性率の向上には(方法3)が好ましく、

50

目的・用途に応じて使い分ければよい。

【0016】

本発明に用いる重合開始剤は、公知のものでよく、具体例としては、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ペルオクソ硫酸カリウム、ペルオクソ硫酸アンモニウム、過酸化水素、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニル、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。

【0017】

本発明では、ナノダイヤモンドをポリマーと混合する際、一軸スクリュウ押出し機、二軸スクリュウ押出し機、密閉式ミキサー、バンバリーミキサー等を用いることができる。

【0018】

本発明では、ナノダイヤモンドをモノマーやポリマーと混合する際、溶媒を用いてもよい。本発明に用いられる溶媒の具体例としては、トルエン、ベンゼン、クロロホルム、ヘキサン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、水、及び二酸化炭素等の超臨界流体等が挙げられる。これらの溶媒を用いた場合は、適宜、減圧乾燥等を行い、最終的に高分子複合材料から溶媒を除去する必要がある。

【0019】

本発明では、溶媒を用いてナノダイヤモンドをモノマーやポリマーと混合する場合、超音波照射を行うことが好ましい。数時間の超音波照射を行うと、溶媒中にナノダイヤモンドが均一に分散するため、結果として、物性にばらつきのない高分子複合材料が得られる。

【0020】

本発明では、溶媒を用いてナノダイヤモンドをポリマーと混合する場合、ポリマー溶液中に分散したナノダイヤモンドをポリマーで被覆して電氣的に集積する電気泳動法を利用してもよい。

【0021】

本発明の高分子複合材料は、少量のナノダイヤモンドの配合により、耐熱性、引張り強度、引張り弾性率等の物性が著しく向上し、航空機、自動車、建造物等の構造材料として使用可能である。

【0022】

【実施例】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものではない。本実施例では、以下の略号を用いた。

PMMA : ポリメタクリル酸メチル

PMMA/C : メタクリル酸メチル、重合開始剤、及びナノダイヤモンドを混合した後、有機溶媒中での重合反応によりポリメタクリル酸メチルを得る高分子複合材料

PMMA/C/s : メタクリル酸メチル、重合開始剤、及びナノダイヤモンドを混合した後、超臨界二酸化炭素を重合溶媒として用いた重合反応によりポリメタクリル酸メチルを得る高分子複合材料

PMMA-C : ポリメタクリル酸メチルとナノダイヤモンドを有機溶媒中で混合して得られる高分子複合材料

PMMA-C-A : ポリメタクリル酸メチル、重合開始剤、及びナノダイヤモンドを混合した後、有機溶媒中でラジカル反応を起して得られる高分子複合材料

【0023】

(実施例1)

本実施例で用いたナノダイヤモンドの平均粒径は5nmであった。また、本実施例で用いたナノダイヤモンドの元素組成の分析結果は次の通りであった。

炭素原子：88.1重量% 水素原子：3.0重量%

窒素原子：3.4重量% 酸素原子：3.1重量% 灰分：2.1重量%

なお、本実施例で用いたナノダイヤモンドのSEM写真（使用装置JEOL JSM-6

10

20

30

40

50

700 F、加速電圧10 kV)を図1に示した。

【0024】

(1) PMMA/Cの作製

トルエン50 mlにナノダイヤモンド0.504 gを加え、超音波を約1時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。その後、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)0.033 gとメタクリル酸メチル20.032 gを加え、攪拌しながら80℃で24時間重合反応を行った。反応後、ヘキサンを滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し、乳鉢で粉碎した後、20℃での減圧乾燥により12.523 gのPMMA/Cを得た。収率は61.0%であった。

【0025】

(2) PMMA/C/sの作製

メタクリル酸メチル5.0355 gにナノダイヤモンド0.1279 gを加え、超音波を約1時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。その後、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)0.0084 gを加え、超臨界セル中で二酸化炭素の圧力を9 MPaとし、攪拌しながら80℃で24時間重合反応を行った。反応後、反応生成物をTHFに溶解し、ヘキサンに滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し、40℃での減圧乾燥により3.8995 gのPMMA/C/sを得た。収率は75.5%であった。

【0026】

(3) PMMA-Cの作製

トルエン2.5 mlにポリメタクリル酸メチル1.0128 g及びナノダイヤモンド0.0282 gを加え、24時間攪拌した後、超音波を約1時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。次いで、400 mlのヘキサンを滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し、乳鉢で粉碎した後、40℃での減圧乾燥により1.0021 gのPMMA-Cを得た。収率は96.3%であった。

【0027】

(4) PMMA-C-Aの作製

トルエン2.5 mlにポリメタクリル酸メチル1.046 g及びナノダイヤモンド0.031 gを加え、24時間攪拌した後、超音波を約1時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。その後、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)0.010 gを加え、攪拌しながら80℃で24時間ラジカル反応を行った。反応後、ヘキサンを滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し、乳鉢で粉碎した後、40℃での減圧乾燥により0.944 gのPMMA-C-Aを得た。収率は87.7%であった。

【0028】

(5) 粘弾性試験

周波数10 Hz、昇温速度5℃/分の条件で引張りモードにてPMMA、PMMA/C、PMMA/C/s、PMMA-C、及びPMMA-C-Aの粘弾性試験を行った。結果を図2、図3に示した。ナノダイヤモンドの少量の配合により、高分子複合材料の耐熱性が著しく向上していることが判る。かかる複合効果は、従来の高分子複合材料にはないものである。

【0029】

(6) 応力-歪み試験

温度25℃、引張り速度10 mm/分の条件で引張りモードにてPMMA、PMMA/C、PMMA/C/s、PMMA-C、及びPMMA-C-Aの応力-歪み試験を行った。結果を図4に示した。ナノダイヤモンドの少量の配合により、高分子複合材料の弾性率が著しく向上していることが判る。かかる複合効果は、従来の高分子複合材料にはないものである。

【0030】

(実施例2)

本実施例で用いたナノダイヤモンドは、以下の4種類である。

10

20

30

40

50

D i a m o n d A：実施例 1 で使用した。平均粒径 5 n m。

D i a m o n d B：製造元：株式会社イズミテック、販売：住友石炭鉱業株式会社製 S C M ファインダイヤ (L o t N o . 0 2 0 3 H 1 0 0 1)、平均粒径 5 0 n m。

D i a m o n d C：製造元：甘肅凌雲納米材料有限公司、販売：株式会社 ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション製 ダイヤモンドナノパウダー 粒径 3 ～ 1 0 n m。

D i a m o n d D：製造元：甘肅凌雲納米材料有限公司、販売：株式会社ニューメタルス エンド ケミカルス コーポレーション製 ダイヤモンドナノパウダー、粒径 3 ～ 1 2 n m。

C B：カーボンブラック。東海カーボン株式会社製 シースト 3 0 0 H A F - L S、平均粒径 2 8 n m。

またここで使用した略語は以下の通りである。

P M M A / M A A / C：メタクリル酸メチル、メタクリル酸、重合開始剤、及びナノダイヤモンドを混合した後、有機溶媒中での共重合反応により得たポリメタクリル酸メチル。

P M M A / A A / C：メタクリル酸メチル、アクリル酸、重合開始剤、及びナノダイヤモンドを混合した後、有機溶媒中での共重合反応により得たポリメタクリル酸メチル。

表 1 にこれらのダイヤモンドの特性をまとめた。

【表 1】

表 1

| | | Diamond A | Diamond B | Diamond C | Diamond D | CB |
|--------------------|-----|-----------|-----------|------------|-----------|-------|
| Particle size (nm) | | 2-6 | 50 | 3-10 | 3-12 | 28 |
| Color | | Black | Black | Light gray | Black | Black |
| Elements | C | 88.10 | 89.48 | 86.49 | 88.66 | 98.24 |
| | H | 2.99 | 1.39 | 1.50 | 1.93 | 1.17 |
| | N | 3.36 | 0.40 | 2.26 | 3.28 | - |
| | O | 3.49 | 8.29 | 9.2 | 4.16 | 0.28 |
| | Ash | 2.06 | 0.44 | 0.55 | 1.97 | 0.31 |

【0031】

(1) P M M A / M A A / C の作製

トルエン 1 5 m l にナノダイヤモンド (D i a m o n d C) 0 . 1 4 3 8 g を加え、超音波を約 1 時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。その後、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (重合開始剤) 0 . 0 0 9 6 g とメタクリル酸メチル 5 . 8 9 8 9 g 及びメタクリル酸 0 . 2 7 5 6 g を加え、攪拌しながら 8 0 ° C で 2 4 時間重合反応を行った。反応後、ヘキサンを滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し 4 0 ° C での減圧乾燥により 3 . 9 6 1 g の P M M A / M A A / C を得た。収率は 6 2 . 6 % であった。

【0032】

(2) P M M A / A A / C の作製

トルエン 1 5 m l にナノダイヤモンド (D i a m o n d C) 0 . 1 5 1 6 g を加え、超音波を約 1 時間照射し、ナノダイヤモンドを分散させた。その後、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル (重合開始剤) 0 . 0 1 0 1 g とメタクリル酸メチル 5 . 7 3 4 4 g 及びアクリル酸 0 . 2 3 9 4 g を加え、攪拌しながら 8 0 ° C で 2 4 時間重合反応を行った。反応後、ヘキサンを滴下してポリマーを沈殿させ、沈殿物を吸引濾過により分離し 4 0 ° C での減圧乾燥により 3 . 7 0 7 1 g の P M M A / A A / C を得た。収率は 6 0 . 4 % であった。

【0033】

(3) 得られたナノダイヤモンドを含む高分子複合材料の物性評価を、熱重量分析、動的粘弾性測定、引張試験にて行った。それらの結果を図 5 ～ 1 6 にまとめた。

【0034】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明のナノダイヤモンドを含む高分子複合材料は、耐熱性、弾性率及び強度が非常に優れ、各種構造材料として使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】ナノダイヤモンドのSEM写真を示す図である。

【図2】PMMA、PMMA/C、PMMA/C/s、PMMA-C、及びPMMA-C-Aの粘弾性試験の E' の測定結果を示す図である。

【図3】PMMA、PMMA/C、PMMA/C/s、PMMA-C、及びPMMA-C-Aの粘弾性試験の $\tan \delta$ の測定結果を示す図である。

【図4】PMMA、PMMA/C、PMMA/C/s、PMMA-C、及びPMMA-C-Aの応力-歪み試験の結果を示す図である。 10

【図5】PMMAと種々のダイヤモンドを1wt%含む、ナノダイヤモンドを含む高分子複合材料の熱重量分析結果を示す図である。

【図6】PMMAと種々のダイヤモンドを2.5wt%含む、ナノダイヤモンドを含む高分子複合材料の熱重量分析結果を示す図である。

【図7】PMMA、PMMA/C、PMMA/MMA/C(95/5/2.5、95/5は、PMMAとMMAのモノマー比であって、ダイヤモンドC2.5とは該共重合体に対する重量比を示す。以下同じ)の熱重量分析結果を示す図である。

【図8】PMMA、PMMA/C、PMMA/MMA/C(95/5/2.5、95/5は、PMMAとMMAのモノマー比であって、ダイヤモンドC2.5とは該共重合体に対する重量比を示す。以下同じ)、PMMA/AA/C(95/5/2.5)の熱重量分析結果を示す図である。 20

【図9】PMMAと種々のダイヤモンドを1wt%含む、ナノダイヤモンドを含む高分子複合材料の粘弾性試験結果を示す図である。

【図10】PMMAと種々のダイヤモンドを2.5wt%含む、ナノダイヤモンドを含む高分子複合材料の粘弾性試験結果を示す図である。

【図11】PMMA(種々のダイヤモンド1wt%)の熱重量分析結果を示す図である。

【図12】PMMA(種々のダイヤモンド2.5wt%)の熱重量分析結果を示す図である。

【図13】PMMA、PMMA/MMA(95/5)、PMMA/MMA/C(95/5/1)、PMMA/MMA/C(95/5/2.5)の引張試験結果を示す図である。 30

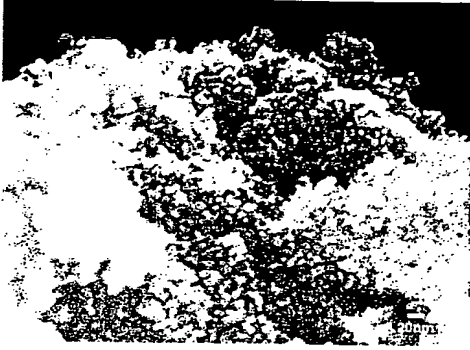
【図14】PMMA、PMMA/C(2.5wt%)、PMMA/MMA/C(95/5/2.5)、PMMA/AA/C(95/5/2.5)の引張試験結果を示す図である。

【図15】PMMA(種々のダイヤモンド1wt%)の引張試験結果を示す図である。

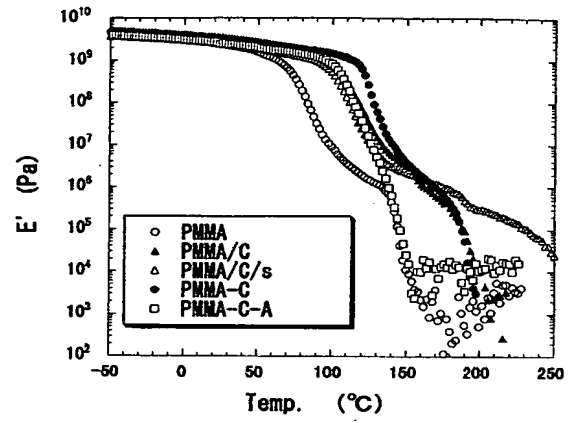
【図16】PMMA(種々のダイヤモンド2.5wt%)の引張試験結果を示す図である。

。

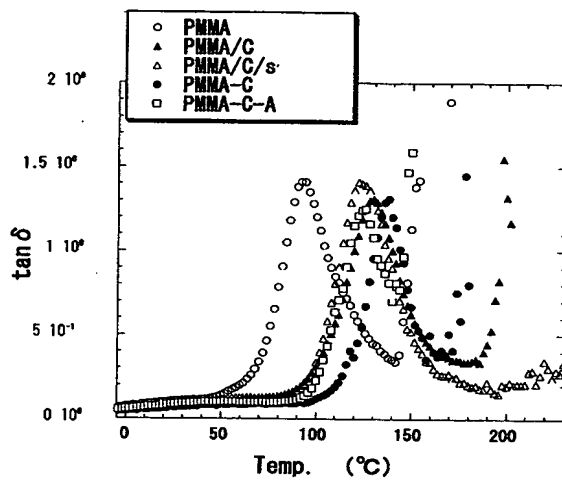
【図 1】



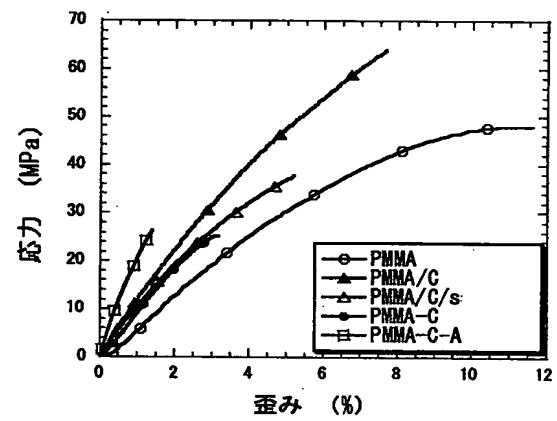
【図 2】



【図 3】

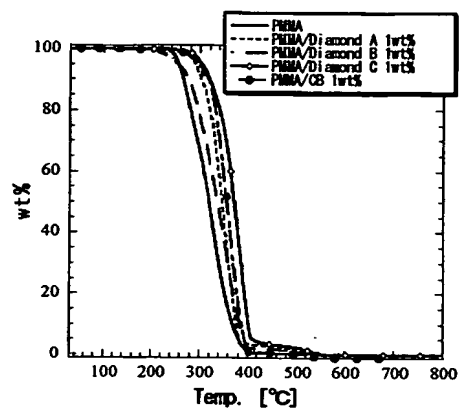


【図 4】

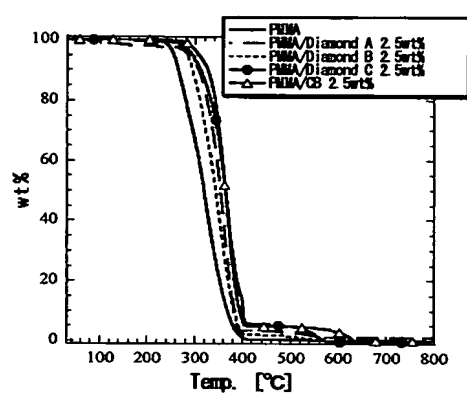


BEST AVAILABLE COPY

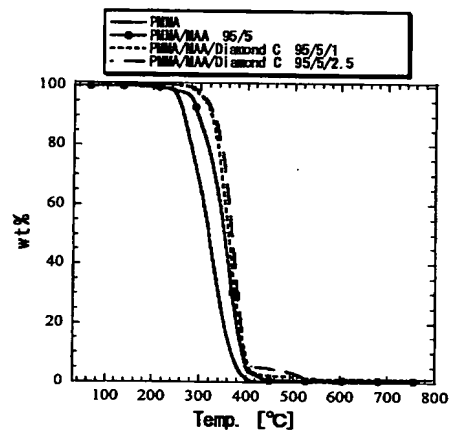
【図 5】



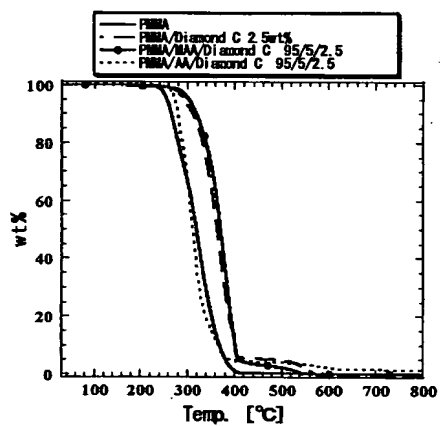
【図 6】



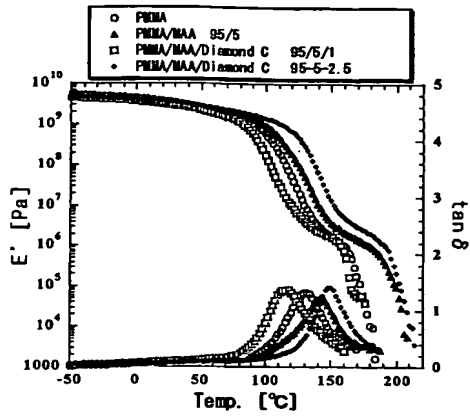
【図 7】



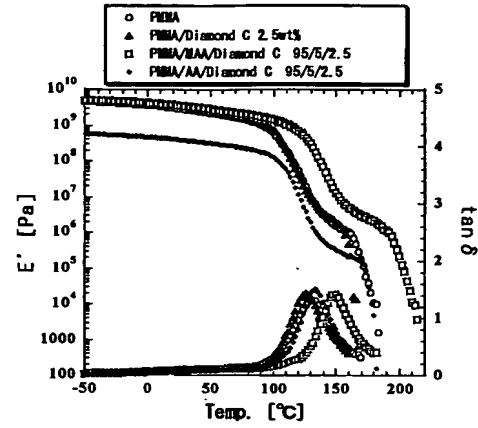
【図 8】



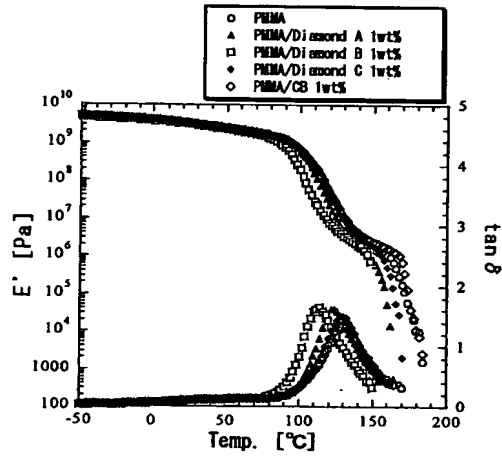
【図 9】



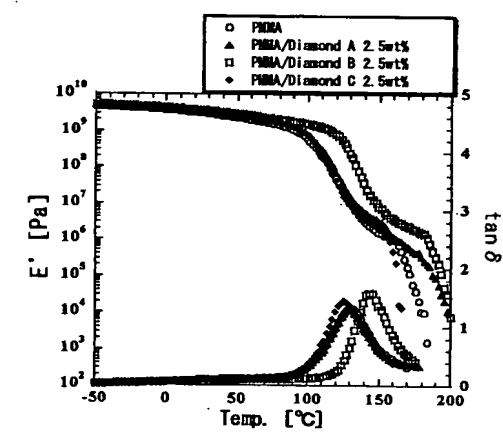
【図 10】



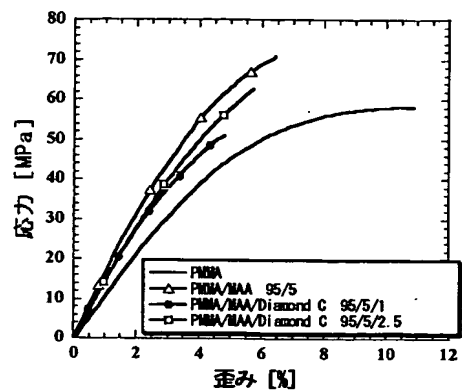
【図 11】



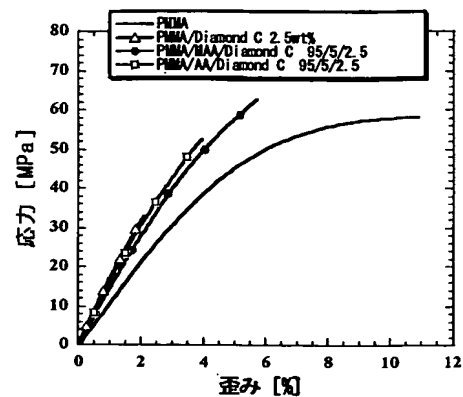
【図 12】



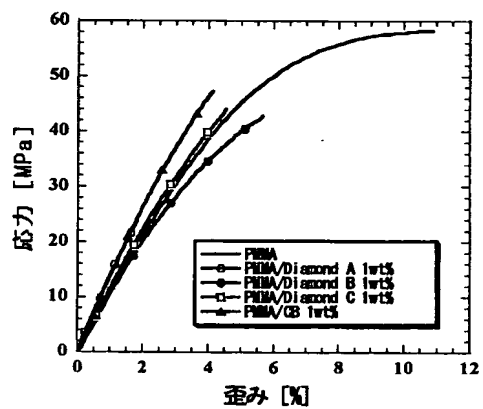
【図 1 3】



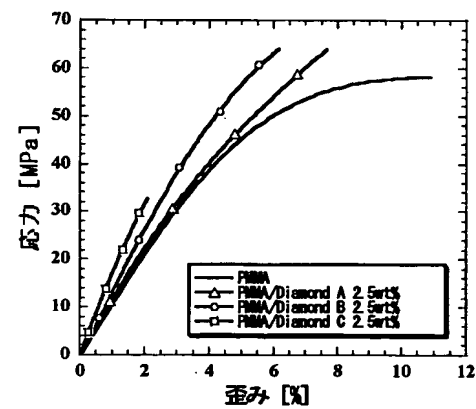
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 彰義

東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内

(72)発明者 李 和樹

東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人日本大学内

F ターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC081 BB031 BB121 BC031 BC071 BC091 BD041 BD101
BD151 BE021 BE061 BF051 BG061 BG101 BJ001 CB001 CC031 CC161
CC181 CC191 CD001 CF001 CF061 CF161 CF211 CH071 CH091 CK021
CL001 CM031 CM041 CN011 CN031 CP031 DA016
4J011 PA03 PB22 PC02 PC08
4J026 AC00 BA27 BB01 DB02 DB22 GA06